

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-344655

(43) Date of publication of application: 03.12.2003

(51)Int.CI.

G02B 5/30 C07D251/70 C08J 5/18 C08K 5/3492 C08L 1/10 G02F 1/1335

(21)Application number: 2002-149452

(71)Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing:

23.05.2002

(72)Inventor: KAWAMOTO HIROYUKI

TAKEUCHI HIROSHI

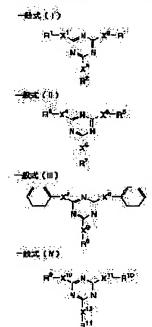
KAWADA KEN

(54) RETARDATION RISE AGENT FOR OPTICAL FILM, CELLULOSE ESTER FILM, OPTICAL COMPENSATION SHEET, ELLIPTIC POLARIZING PLATE, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a retardation rise agent for giving desired retardation to an optical film without generating any bleedout.

SOLUTION: The retardation rise agent for optical films is made of at least one type selected from compounds expressed by the following generation expression (I), general expression (II), general expression (IV), and general expression (IV). In the expressions, R1, R2, R6, R7, and R8-R11 indicate an aromatic ring or a complex ring having a substitute base at a specific position or an arbitrary position, X1 and the like indicate single bond or -NR3-. The R3 indicates a hydrogen atom, substitution or a nonsubstitution alkyl group, an alkenyl group, an aryl group, or a complex ring group.



# **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

01.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

of rejection]



[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-344655 (P2003-344655A)

(43)公開日 平成15年12月3日(2003.12.3)

(51) Int.CL'	識別記号	· FI	テーマコード( <b>参考</b> )
G 0 2 B 5/30	•	G 0 2 B 5/30	2H049
C 0 7 D 251/70		C 0 7 D 251/70	A 2H091
			F 4F071
C 0 8 J 5/18	CEP	C 0 8 J 5/18	CEP 4J002
C08K 5/3492		C 0 8 K 5/3492	
		審査請求 未請求 請求項の数7	OL (全 25 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2002-149452(P2002-149452)	(71)出頭人 000005201
*:		富士写真フイルム株式会社
(22)出顧日	平成14年5月23日(2002.5.23)	神奈川県南足柄市中沼210番地
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	(72)発明者 川本 博之 (72)
	•	神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
		フイルム株式会社内
	5. · ·	(72) 発明者 竹内 寛
• •	6	神奈川県南足柄市中招210番地 富士写真
		フイルム株式会社内
	•	(74)代理人 110000109
		特許業務法人特許事務所サイクス
	A Section 1	1
		ra a significant
:		最終質に続く

# (54) 【発明の名称】 光学フィルム用レターデーション上昇剤、セルロースエステルフィルム、光学補償シート、楕円 偏光板および液晶表示装置

### (57)【要約】

【課題】 ブリードアウトを生じることなく、所望のレターデーションを光学フィルムに付与し得るレターデーション上昇剤を提供する。

【解決手段】 下記一般式(I)、一般式(II)、一般式(III) および一般式(IV)でそれぞれ表される化合物から選ばれる少なくとも一種からなる光学フィルム用レターデーション上昇剤である。式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$   $\sim$   $R^{11}$  は特定の位置または任意の位置に置換基を有する芳香族環または複素環を表し、 $X^1$  等は単結合または $-NR^3$  - を表し、 $R^3$  は、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。

# 【化1】

2

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)、一般式(II)、一般式(III) および一般式(IV)でそれぞれ表される化合物から選ばれる少なくとも一種からなる光学フィルム用レターデーション上昇剤。

#### 一般式(I)

【化1】

$$\begin{array}{c|c} R^1-X^1 & N & X^2-R^1 \\ N & N & N \\ X^3 & R^2 \end{array}$$

(式中、R¹はオルト位および/またはメタ位に置換基を有する芳香族環、または複素環を表し、R²は置換基を有する芳香族環、または複素環を表すが、R¹がオルト位および/またはメタ位に置換基を有する芳香族環を表し、R²が置換基を有する芳香族環を表すとき、双方が同一となることはない。X¹は単結合またはーNR³ーを表し、X²は単結合またはーNR⁴ーを表し、X³は単結合またはーNR⁵ーを表す。R³、R⁴およびR⁵は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。)

#### 一般式(II)

【化2】

(式中、 $R^6$ はパラ位に置換基を有する芳香族環、または複素環を表し、 $R^7$ は置換基を有する芳香族環、または複素環を表すが、 $R^6$ がパラ位に置換基を有する芳香族環を表し、 $R^7$ は置換基を有する芳香族環を表すとき、双方が同一となることはない。 $X^4$ は単結合または $-NR^{13}$  - を表し、 $X^5$  は単結合または $-NR^{14}$  - を表し、 $X^6$  は単結合または $-NR^{15}$  - を表す。 $R^{13}$  、 $R^{14}$  および $R^{15}$  は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。)

#### 一般式 (III)

【化3】

(式中、 $R^8$ はオルト位および/またはメタ位に置換基を有する芳香族環、または複素環を表す。 $X^7$ は単結合または $-NR^{23}$ ーを表し、 $X^8$ は単結合または $-NR^{24}$ 

ーを表し、X<sup>9</sup>は単結合または-NR<sup>25</sup>ーを表す。 R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup> およびR<sup>25</sup> は各々独立して、水素原子、置換 もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリー ル基または複素環基を表す。)

一般式 (IV)

【化4】

(式中、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup> およびR<sup>11</sup> はそれぞれ異なる芳香族 環または複素環を表す。 X<sup>10</sup> は単結合または-NR<sup>33</sup> -を表し、X<sup>11</sup> は単結合または-NR<sup>34</sup> -を表し、X<sup>12</sup> は 単結合または-NR<sup>35</sup> -を表す。 R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup> およびR<sup>35</sup> は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、ア ルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を 表す。)

【請求項2】 セルロースエステル100質量部に対して、請求項1に記載のレターデーション上昇剤を0.01~20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値(Rth<sup>550</sup>)が60~1000nmであることを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【請求項3】 セルロースエステル100質量部に対して請求項1に記載のレターデーション上昇剤50.01 ~20.0 質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値( $Rth^{550}$ )が60~100nmであるセルロースエステルフィルムからなる光学補償シート。

【請求項4】 セルロースエステル100質量部に対して請求項1に記載のレターデーション上昇剤を0.01~20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレテーデーション値(Rth<sup>550</sup>)が60~1000nmであるセルロースエステルフィルムと、その上方に液晶性分子から形成された光学異方性層とを有する光学補償シート。

【請求項5】 透明保護膜、偏光膜、透明支持体および 液晶性分子から形成された光学的異方性層がこの順に積層されている楕円偏光板であって、前記透明支持体が、セルロースエステル100質量部に対して、請求項1に 記載のレターデーション上昇剤を0.01~20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値(Rth<sup>550</sup>)が60~1000nmであるセルロースエステルフィルムであることを特徴とする 楕円偏光板。

【請求項6】 液晶セルおよび両側に配置された二枚の 偏光素子からなる液晶表示装置であって、偏光素子の少 なくとも一方が、透明保護膜、偏光膜、透明支持体およ び液晶分子から形成された光学的異方性層がこの順に積

層されている楕円偏光板であり、透明支持体がセルロースエステル100質量部に対して、請求項1に記載のレターデーション上昇剤を0.01~20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値(Rth<sup>550</sup>)が60~1000nmであるセルロースエステルフィルムであることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項7】 反射板、液晶セルおよび一枚の偏光素子からなる液晶表示装置であって、偏光素子が、透明保護膜、偏光膜、透明支持体および液晶性分子から形成された光学的異方性層がこの順に積層されている楕円偏光板であり、前記透明支持体が、セルロースエステル100質量部に対して、請求項1に記載のレターデーション上昇剤を0.01~20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値(Rth550)が60~1000nmであるセルロースエステルフィルムであることを特徴とする液晶表示装置。

# 【発明の詳細な説明】

## [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、セルロースエステルフィルム用レターデーション上昇剤、ならびにそれを用いたセルロースエステルフィルム、光学補償シート、 楕円偏光板および液晶表示装置に関する。

#### [0002]

【従来の技術】液晶表示装置は、液晶セル、偏光素子お よび光学補償シート(位相差板)からなる。透過型液晶 表示装置では、二枚の偏光素子を液晶セルの両側に取り 付け、一枚または二枚の光学補償シートを液晶セルと偏 光素子との間に配置する。反射型液晶表示装置では、反 射板、液晶セル、一枚の光学補償シート、そして一枚の 30 偏光素子の順に配置する。液晶セルは、棒状液晶性分 子、それを封入するための二枚の基板および棒状液晶性 分子に電圧を加えるための電極層からなる。液晶セル は、棒状液晶性分子の配向状態の違いで、透過型につい ては、TN (TwistedNematic)、IPS (In-Plane Swi tching) , F L C (Ferroelectric Liquid Crystal) , OCB (Optically Compensatory Bend) , STN (Sup per Twisted Nematic) , V A (Vertically Aligne d)、反射型については、TN、HAN (Hybrid Aligne d Nematic) のような様々な表示モードが提案されてい る。偏光素子は、一般に、偏光膜の両側に二枚の透明保 護膜を取り付けた構成を有する。

【0003】光学補償シートは、画像着色を解消したり、視野角を拡大するために、様々な液晶表示装置で用いられている。光学補償シートとしては、延伸複屈折フィルムが従来から使用されていた。延伸複屈折フィルムからなる光学補償シートに代えて、透明支持体上に液晶性分子(特にディスコティック液晶性分子)から形成された光学的異方性層を有する光学補償シートを使用することが提案されている。光学的異方性層は、液晶性分子 50

を配向させ、その配向状態を固定することにより形成する。一般に、重合性基を有する液晶性分子を用いて、重合反応によって配向状態を固定する。液晶性分子は、大きな複屈折率を有する。そして、液晶性分子には、多様な配向形態がある。液晶性分子を用いることで、従来の延伸複屈折フィルムでは得ることができない光学的性質を実現することが可能になった。

【0004】光学補償シートの光学的性質は、液晶セル の光学的性質、具体的には上記のような表示モードの違 いに応じて決定する。液晶性分子、特にディスコティッ ク液晶性分子を用いると、液晶セルの様々な表示モード に対応する様々な光学的性質を有する光学補償シートを 製造することができる。ディスコティック液晶性分子を 用いた光学補償シートでは、様々な表示モードに対応す るものが既に提案されている。例えば、TNモードの液 晶セル用光学補償シートは、特開平6-214116号 公報、米国特許5583679号、同5646703 号、ドイツ特許公報3911620A1号の各明細書に 記載がある。また、IPSモードまたはFLCモードの 液晶セル用光学補償シートは、特開平10-54982 号公報に記載がある。 さらに、OCBモードまたはHA Nモードの液晶セル用光学補償シートは、米国特許58 05253号および国際特許出願WO96/37804 号の各明細書に記載がある。さらにまた、STNモード の液晶セル用光学補償シートは、特開平9-26572 号公報に記載がある。そして、VAモードの液晶セル用 光学補償シートは、特許番号第2866372号公報に 記載がある。

【0005】液晶性分子には様々な配向形態があるが、液晶性分子の光学異方性のみでは、液晶セルを充分に光学的に補償できない場合もある。そのような場合には、光学補償シートの透明支持体として光学異方性のものを用いて、液晶性分子の光学異方性と共に液晶セルを光学的に補償する方法が提案されている(米国特許5646703号明細書記載)。光学異方性透明支持体としては、具体的には合成ポリマーの延伸フィルムが用いられている。光学異方性支持体として従来から用いられている。光学異方性支持体として従来から用いられている合成ポリマー延伸フィルムは、支持体としての機能に問題がある。また、合成ポリマー延伸フィルムを透明支持体として用いると、光学補償シートと偏光板を一体化した楕円偏光板を製造することも難しい。

# [0006]

【発明が解決しようとする課題】セルロースエステルフィルムは、合成ポリマー延伸フィルムと比較して、支持体としての機能に優れている。光学的異方性が高い(高いレターデーション値を有する)セルロースエステルフィルムが得られれば、光学的異方性が要求される光学補償シートの用途においても、セルロースエステルフィルムを使用することができる。しかし、従来、レターデーション値が低いセルロースエステルフィルムが優れたセ

ルロースエステルフィルムであるとされていたため、セルロースエステルフィルムのレターデーション値を低くする技術については詳細に検討されているものの、レターデーション値を高くする技術についてはほとんど検討されていていないのが実情である。近年、特開2001ー166144号公報に、特定の構造のレターデーション上昇剤を含有するセルロースエステルフィルムが提案されている。このセルロースエステルフィルムは、レターデーション上昇剤の添加により、光学異方性を向上させたものであり、光学補償シートの支持体として有用で 10 ある。

【0007】しかし、前記公報に開示されているレターデーション上昇剤は、その機能が充分に高いものではなく、セルロースエステルフィルムに所望の光学異方性を発現させるためには、使用量を増やす必要がある。レターデーション上昇剤の使用量を増やすと、レターデーション上昇剤のブリードアウト(フィルム表面からの化合物の析出)という新たな問題が生じる。

【0008】本発明は前記諸問題に鑑みなされたものであって、ブリードアウトを生じることなく、所望のレターデーションを光学フィルムに付与し得るレターデーション上昇剤を提供することを課題とする。また、本発明は、レターデーション値が高いセルロースエステルフィルムを提供することを課題とする。さらに本発明は、レターデーション値が高いセルロースエステルフィルムを用いた、光学補償機能に優れた光学補償シートおよび楕円偏光板を提供することを課題とする。また、本発明は、前記レターデーション上昇剤を含む光学異方性透明支持体を用いた、画像表示特性に優れた(特に視野角が拡大されたおよび色相変化の発生が少ない)液晶表示装 30 置を提供することを課題とする。

#### [0009]

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記の 手段により解決した。

(1) 下記一般式(I)、一般式(II)、一般式(II I)および一般式(IV)でそれぞれ表される化合物から 選ばれる少なくとも一種からなる光学フィルム用レター デーション上昇剤。

【0010】一般式(Ⅰ)

【化5】

【0011】式中、R<sup>1</sup>はオルト位および/またはメタ 位に置換基を有する芳香族環、または複素環を表し、R<sup>2</sup>は置換基を有する芳香族環、または複素環を表すが、R<sup>1</sup>がオルト位および/またはメタ位に置換基を有する 芳香族環を表し、R<sup>2</sup>が置換基を有する芳香族環を表す とき、双方が同一となることはない。 X<sup>1</sup>は単結合または一NR<sup>3</sup>ーを表し、X<sup>2</sup>は単結合または一NR<sup>4</sup>ーを表し、X<sup>3</sup>は単結合または一NR<sup>5</sup>ーを表す。 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素

【0012】一般式 (II)

【化6】

環基を表す。

【0013】式中、R<sup>6</sup>はパラ位に置換基を有する芳香族環、または複素環を表し、R<sup>7</sup>は置換基を有する芳香族環、または複素環を表すが、R<sup>6</sup>がパラ位に置換基を有する芳香族環を表し、R<sup>7</sup>は置換基を有する芳香族環を表すとき、双方が同一となることはない。X<sup>4</sup>は単結合または一NR<sup>13</sup>ーを表し、X<sup>5</sup>は単結合または一NR<sup>14</sup>ーを表し、X<sup>6</sup>は単結合または一NR<sup>15</sup>ーを表す。R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>およびR<sup>15</sup>は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。

【0014】一般式 (III)

【化7】

【0015】式中、R<sup>8</sup>はオルト位および/またはメタ位に置換基を有する芳香族環、または複素環を表す。X<sup>7</sup>は単結合またはーNR<sup>23</sup>ーを表し、X<sup>8</sup>は単結合またはーNR<sup>25</sup>ーを表す。R<sup>24</sup>ーを表し、X<sup>8</sup>は単結合またはーNR<sup>25</sup>ーを表す。R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>およびR<sup>25</sup>は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。

【0016】一般式(IV)

【化8】

【0017】式中、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup> およびR<sup>11</sup> はそれぞれ異なる芳香族環または複素環を表す。 X<sup>10</sup> は単結合またはーNR<sup>33</sup> ーを表し、X<sup>11</sup> は単結合またはーNR<sup>34</sup> ーを表し、X<sup>12</sup> は単結合またはーNR<sup>35</sup> ーを表す。 R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup> およびR<sup>35</sup> は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または 複素環基を表す。

【0018】 (2) セルロースエステル100質量部に対して、(1)に記載のレターデーション上昇剤を0.01~20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値(Rth $^{550}$ )が60~1000nmであることを特徴とするセルロースエステルフィルム。

(3) 光学的に負の一軸性であり、光軸がフィルム面の法線と実質的に平行である(2)に記載のセルロースエステルフィルム。

(4) セルロースエステルが、セルロースアセテート、セルロース混合脂肪酸エステル、セルロース芳香族酸エステルおよびセルロースと脂肪族酸もしくは芳香族酸との混合酸エステルである(2)または(3)に記載のセルロースエステルフィルム。

(5) 20~150 μmの厚さを有する(2)~

(4) のいずれかに記載のゼルロースエステルフィルム。

【0019】(6) セルロースエステル100質量部に対して(1)に記載のレターデーション上昇剤を0.01~20.0質量部含み、波長550nmで測定した 20厚み方向のレターデーション値(Rth<sup>550</sup>)が60~1000nmであるセルロースエステルフィルムからなる光学補償シート。

(7) セルロースエステル100質量部に対して

(1) に記載のレターデーション上昇剤を0.01~20.0質量部含み、波長5.50nmで測定した厚み方向のレテーデーション値(Rth $^{550}$ )が6.0~1000 nmであるセルロースエステルフィルムと、その上方に液晶性分子から形成された光学異方性層とを有する光学補償シート。

(8) 前記液晶分子がディスコティック液晶性分子である(7)に記載の光学補償シート。

(9) 透明保護膜、偏光膜、透明支持体および液晶性分子から形成された光学的異方性層がこの順に積層されている楕円偏光板であって、前記透明支持体が、セルロースエステル100質量部に対して、(1)記載のレターデーション上昇剤を0.01~20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値(Rth<sup>550</sup>)が60~1000nmであるセルロースエステルフィルムであることを特徴とする楕円偏光板。

【0020】(10) 液晶セルおよび両側に配置された二枚の偏光素子からなる液晶表示装置であって、偏光素子の少なくとも一方が、透明保護膜、偏光膜、透明支持体および液晶分子から形成された光学的異方性層がこの順に積層されている楕円偏光板であり、透明支持体がセルロースエステル100質量部に対して、(1)記載のレターデーション上昇剤を0.01~20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値(Rth<sup>550</sup>)が60~1000nmであるセ

ルロースエステルフィルムであることを特徴とする液晶 表示装置。

(11) 液晶セルがVAモード、OCBモードまたは TNモードの液晶セルである(10)に記載の液晶表示 装置。

(12) 反射板、液晶セルおよび一枚の偏光素子からなる液晶表示装置であって、偏光素子が、透明保護膜、偏光膜、透明支持体および液晶性分子から形成された光学的異方性層がこの順に積層されている楕円偏光板であり、前記透明支持体が、セルロースエステル100質量部に対して、(1)に記載のレターデーション上昇剤を0.01~20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値(Rth<sup>550</sup>)が60~1000nmであるセルロースエステルフィルムであることを特徴とする液晶表示装置。

(13) 液晶セルが、HANモードまたはTNモード の液晶セルである(12)に記載の液晶表示装置。

[0021]

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明 する。

[レターデーション上昇剤] 本発明のレターデーション上昇剤は、1,3,5ートリアジン環を有する下記一般式(I)、(II)、(III) および(IV)でそれぞれ表される化合物(以下、「本発明の化合物」という場合がある)から選ばれる。本明細書において「光学フィルム用レターデーション上昇剤」とは、光学フィルムを構成しているポリマー100質量部に対して、3質量部を添加した場合に、光学フィルムのレターデーション(具体的には、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値=Rth<sup>550</sup>)を、無添加の場合の1.5倍以上(好ましくは2倍以上、さらに好ましくは通常は、2倍~10倍)に上昇させる機能を有する化合物を意味する。

【0022】下記一般式(I)~(IV)のいずれかで表される本発明の化合物は、レターデーション上昇効果に優れていて、比較的少量の使用量でもセルロースエステルフィルムのレターデーションを上昇させることができる。さらに、本発明の化合物は、セルロースエステルフィルムの表面に析出(ブリードアウト)し難く、ブリードアウトの問題を生じることなく、レターデーションの高いセルロースエステルフィルムを得ることができる。以下、一般式(I)~(IV)で表されるそれぞれの化合物について詳細に説明する。

【0023】一般式(I)

【化9】

$$\begin{array}{c|c}
R^1-X^1 & N & X^2-R^1 \\
N & N & N \\
X^3 & R^2
\end{array}$$

【0024】R1はオルト位および/またはメタ位に置 換基を有する芳香族環または複素環を表し、R<sup>2</sup>は置換 基を有する芳香族環または複素環を表すが、RIがオル ト位および/またはメタ位に置換基を有する芳香族環を 表し、R<sup>2</sup>が置換基を有する芳香族環を表すとき、双方 が同一となることはない。X1は単結合または-NR3-を表し、X<sup>2</sup>は単結合または-NR<sup>4</sup>-を表し、X<sup>3</sup>は単 結合または-NR5-を表す。R3、R4およびR5は各々 独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル 基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。 【0025】更に詳しく説明すると、R1はオルト位お よび/またはメタ位に置換基を有する芳香族環または複 素環を表し、R<sup>2</sup>は置換基を有する芳香族環または複素 環を表す。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がそれぞれ表す芳香族環は、フ ェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニル であることが特に好ましい。R<sup>1</sup>が表す芳香族環はオル ト位および/またはメタ位に置換基を少なくとも有し、 他の位置にも置換基を有していてもよい。R<sup>2</sup>が表す芳 香族環はいずれかの置換位置に少なくとも一つの置換基 を有する。前記置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロ 20 キシル、シアノ、ニトロ、カルボキシル、アルキル基、 アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アルケニル オキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルコ キシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、ア リールオキシカルポニル基、スルファモイル基、アルキ ル置換スルファモイル基、アルケニル置換スルファモイ ル基、アリール置換スルファモイル基、スルオンアミド 基、カルバモイル、アルキル置換カルバモイル基、アル ケニル置換カルバモイル基、アリール置換カルバモイル 基、アミド基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、ア 30 リールチオ基およびアシル基が含まれる。なお、R<sup>1</sup>が

-N CH<sub>3</sub> , -N CH<sub>3</sub> , CH<sub>3</sub> COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>n</sup> COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>n</sup> COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>n</sup>

【0028】式中、X<sup>1</sup>は単結合または-NR<sup>3</sup>-を表し、X<sup>2</sup>は単結合または-NR<sup>4</sup>-を表し、X<sup>3</sup>は単結合または-NR<sup>5</sup>-を表す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>がそれぞれ表すアルキル基は、環状

オルト位および/またはメタ位に置換基を有する芳香族環を表し、R<sup>2</sup>が置換基を有する芳香族環を表すとき、双方が同一となることはない。「同一でない」とは、置換基を含めて同一でないことを意味し、例えば、同一の芳香族環であっても置換基が異なる場合、さらに置換基が同一であっても置換位置が異なる場合は、「同一でない」場合に含まれる。

【0026】R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がそれぞれ表す複素環基は、 芳香族性を有することが好ましい。芳香族性を有する複 素環は、一般に不飽和複素環であり、好ましくは最多の 二重結合を有する複素環である。複素環は5員環、6員 環または7員環であることが好ましく、5員環または6 員環であることがさらに好ましく、6員環であることが 最も好ましい。複素環のヘテロ原子は、窒素原子、硫黄 原子または酸素原子であることが好ましく、窒素原子で あることが特に好ましい。芳香族性を有する複素環とし ては、ピリジン環(複素環基としては、2-ピリジルま たは4-ピリジル)が特に好ましい。複素環基は、置換 基を有していてもよい。複素環基の置換基の例は、上記 アリール部分の置換基の例と同様である。X1、X2およ びX3がそれぞれ単結合である場合の複素環基は、窒素 原子に遊離原子価をもつ複素環基であることが好まし い。窒素原子に遊離原子価をもつ複素環基は、5員環、 6員環または7員環であることが好ましく、5員環また は6員環であることがさらに好ましく、5員環であるこ とが最も好ましい。複素環基は、複数の窒素原子を有し ていてもよい。また、複素環基は、窒素原子以外のヘテ ロ原子(例、O、S)を有していてもよい。以下に、窒 素原子に遊離原子価をもつ複素環基の例を示す。

[0027]

【化10】

アルキル基であっても鎖状アルキル基であってもよいが、鎖状アルキル基を表すのが好ましく、分岐を有する 鎖状アルキル基よりも、直鎖状アルキル基を表すのがより好ましい。アルキル基の炭素原子数は、1~30であることが好ましく、1~20であることがより好ましく、1~10であることがさらに好ましく、1~8がさ

らにまた好ましく、1~6であることが最も好ましい。 アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例 には、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えばメトキシ、 エトキシ) およびアシルオキシ基 (例、アクリロイルオ キシ、メタクリロイルオキシ) が含まれる。

【0029】R³、R⁴およびR⁵がそれぞれ表すアルケ ニル基は、環状アルケニル基であっても鎖状アルケニル 基であってもよいが、鎖状アルケニル基を表すのが好ま しく、分岐を有する鎖状アルケニル基よりも、直鎖状ア ルケニル基を表すのがより好ましい。アルケニル基の炭 10 素原子数は、2~30であることが好ましく、2~20 であることがより好ましく、2~10であることがさら に好ましく、2~8であることがさらにまた好ましく、 2~6であることが最も好ましい。アルケニル基は置換 基を有していてもよい。置換基の例には、前述のアルキ ル基の置換基と同様である。R3、R1およびR5がそれ ぞれ表す芳香族環基および複素環基は、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が それぞれ表す芳香族環および複素環と同様であり、好ま しい範囲も同様である。芳香族環基および複素環基はさ らに置換基を有していてもよく、置換基の例にはR<sup>1</sup>お よびR<sup>2</sup>の芳香族環および複素環の置換基と同様であ る。

【0030】一般式 (II)

【化11】

【0031】式中、R<sup>6</sup>はパラ位に置換基を有する芳香 族環または複素環を表し、R<sup>7</sup>は置換基を有する芳香族 環または複素環を表すが、R<sup>6</sup>がパラ位に置換基を有す る芳香族環を表し、R<sup>7</sup>は置換基を有する芳香族環を表 すとき、双方が同一となることはない。X1は単結合ま たは-NR<sup>13</sup> - を表し、X<sup>5</sup>は単結合または-NR<sup>14</sup> -を表し、X<sup>6</sup>は単結合または-NR<sup>15</sup>-を表す。R<sup>13</sup>、 R<sup>14</sup> およびR<sup>15</sup> は各々独立して、水素原子、置換もしく は無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基ま たは複素環基を表す。

【0032】R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>がそれぞれ表す芳香族環およ 40 び複素環については、前記一般式(I)中のR<sup>1</sup>および R<sup>2</sup>がそれぞれ表す芳香族環および複素環と同義であ り、好ましい範囲も同様である。また、置換基について も、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がそれぞれ表す芳香族環および複素環 有する置換基として例示したものと同様のものが挙げら れる。R<sup>6</sup>が表す芳香族環はパラ位に置換基を少なくと も有し、他の位置にも置換基を有していてもよい。R<sup>7</sup> は任意の位置に置換基を少なくとも一つ有する。なお、 R<sup>6</sup>がパラ位に置換基を有する芳香族環を表し、R<sup>7</sup>は置 換基を有する芳香族環を表すとき、双方が同一となるこ

とはない。「同一でない」とは、置換基を含めて同一で ないことを意味し、例えば、同一の芳香族環であっても 置換基が異なる場合、さらに置換基が同一であっても置 換位置が異なる場合は、「同一でない」場合に含まれ る。

【0033】X<sup>4</sup>は単結合または-NR<sup>13</sup>-を表し、X<sup>5</sup> は単結合または-NR14-を表し、X6は単結合または -NR<sup>15</sup> -を表す。R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup> およびR<sup>15</sup> は各々独立し て、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、ア ルケニル基、アリール基または複素環基を表す。R13、 R<sup>14</sup> およびR<sup>15</sup> がそれぞれ表す置換もしくは無置換の、 アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基 については、前記一般式(I)中のR3、R4およびR5 がそれぞれ表す各基と同義であり、好ましい範囲も同様

【0034】一般式 (III)

【化12】

【0035】式中、R®はオルト位および/またはメタ 位に置換基を有する芳香族環または複素環を表す。X7 は単結合または-NR<sup>23</sup> -を表し、X<sup>8</sup>は単結合または -NR<sup>24</sup> -を表し、X<sup>9</sup>は単結合または-NR<sup>25</sup> -を表 す。R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>およびR<sup>25</sup>は各々独立して、水素原子、 置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、ア リール基または複素環基を表す。

【0036】R<sup>8</sup>が表す芳香族環および複素環について は、前記一般式(I)中のR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がそれぞれ表す 芳香族環および複素環と同義であり、好ましい範囲も同 様である。また、置換基についても、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がそ れぞれ表す芳香族環および複素環有する置換基として例 示したものと同様のものが挙げられる。R<sup>8</sup>が表す芳香 族環はオルト位および/またはメタ位に少なくとも置換 基を有し、他の位置にも置換基を有していてもよい。

【0037】X<sup>7</sup>は単結合または-NR<sup>23</sup>-を表し、X<sup>8</sup> は単結合または-NR<sup>24</sup> -を表し、X<sup>9</sup>は単結合または -NR<sup>25</sup> -を表す。R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup> およびR<sup>25</sup> は各々独立し て、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、ア ルケニル基、アリール基または複素環基を表す。 R<sup>23</sup>、 R<sup>24</sup> およびR<sup>25</sup> がそれぞれ表す置換もしくは無置換の、 アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基 については、前記一般式(I)中のR3、R4およびR5 がそれぞれ表す各基と同義であり、好ましい範囲も同様 である。

【0038】一般式(IV)

【化13】

【0039】式中、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup> およびR<sup>11</sup> はそれぞれ異なる芳香族環または複素環を表す。X<sup>10</sup> は単結合またはーNR<sup>33</sup>ーを表し、X<sup>11</sup> は単結合またはーNR<sup>34</sup>ーを表し、X<sup>12</sup> は単結合またはーNR<sup>35</sup>ーを表す。R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>およびR<sup>35</sup> は各々独立して、水素原子、置換もしくは無 10置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。

【0040】R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup> およびR<sup>11</sup> がそれぞれ表す芳香 族環または複素環については、前記一般式(I)中のR <sup>1</sup> およびR<sup>2</sup>がそれぞれ表す芳香族環および複素環と同義 であり、好ましい範囲も同様である。置換基について も、R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup>がそれぞれ表す芳香族環および複素環 有する置換基として例示したものと同様のものが挙げら れる。なお、「異なる芳香族環または複素環」とは、置 換基を含めて芳香族環および複素環が同一でないことを 意味し、例えば、同一の芳香族環または複素環であって も置換基が異なる場合、さらに置換基が同一であっても 14

置換位置が異なる場合は、「異なる芳香族環または複素 環」に含まれる。

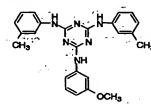
【0041】X<sup>10</sup> は単結合または-NR<sup>33</sup> -を表し、X<sup>11</sup> は単結合または-NR<sup>34</sup> -を表し、X<sup>12</sup> は単結合または-NR<sup>35</sup> -を表す。R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup> およびR<sup>35</sup> は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup> およびR<sup>35</sup> がそれぞれ表す置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基については、前記一般式(I)中のR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> およびR<sup>5</sup> がそれぞれ表す各基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0042】本発明の化合物の分子量は、300~2,000であることが好ましい。本発明の化合物の沸点は、260℃以上であることが好ましい。沸点は、市販の測定装置(例えば、TG/DTA100、セイコー電子工業(株)製)を用いて測定できる。

【0043】以下に本発明の1,3,5-トリアジン環を有する化合物の具体例を示す。

[0044]

【化14】



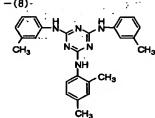
[0045]

16

$$I - (4)$$

# I -(6)

I -(8)-



【化15】

I -(10)

18

I -(12)

I -(14)

I -(16)

[0046]

【化16】

I -(18)

20

I -(19)

I -(20)

I -(21)

I -(22)

I -(24)

[0047]

【化17】

22

I -(28)

I -(30)

I -(32)

[0048]

I -(33)

I -(34)

24

I -(35)

I -(36)

I -(37)

1 -(38)

I -(39)

I -(40)

[0049]

【化19】

【0050】 【化20】 I-(49)

I -(50)

I -(42)

26

I -(44)

I -(46)

I -(48)

【0051】 【化21】

11-(1)

11-(2)

II-(3)

11-(4)

11-(6)

COOC2H6

【0052】 【化22】

(16)

特開2003-344655

30

[0053] [化23]

11-(8)

11-(9)

32

111-(3)

111-(5)

III <del>-</del> (6)

111-(7)

111-(8)

[0054]

【化24】 III-(10)

III-(11)

III-(12)

[0055]

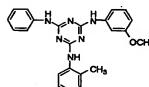
【化25】

11 - (5)

COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

IV-(6)

IV-(7)



IV-(8)

[0056]

【0057】本発明の化合物は、光学フィルム用のレターデーション上昇剤として有用である。前記一般式

(I)~(IV)のいずれかで表される化合物の一種を単独で用いてもよいし、二種類以上を併用してもよい。更に、1,3,5-トリアジン環を有するホモポリマーまたはコポリマーと併用して用いてもよい。

【0058】本発明のレターデーション上昇剤を添加する光学フィルムは、ポリマーからなる。前記レターデーション上昇剤が添加されていな状態では、光学等方性を示すポリマーフィルムが好ましい。光学等方性とは、具体的には、本発明のレターデーション上昇剤を用いずに製造した場合、面内レターデーション(Re)が10nm未満(好ましくは5nm未満)で、厚み方向のレター 50

デーション (Rth) が10nm未満 (5nm未満であるのが好ましい) であることをいう。フィルムの面内レターデーション (Re) と厚み方向のレターデーション (Rth) は、それぞれ下記式で定義される。

 $Re = (nx-ny) \times d$ 

Rth =  $[{nx+ny})/2$  - nz × d 式中、nx およびny は、フィルムの面内屈折率であり、nz はフィルムの厚み方向の屈折率であり、そして d はフィルムの厚さである。

【0059】また、本発明のレターデーション上昇剤は、光学異方性のポリマーフィルムに添加することもできる。前記光学異方性のポリマーフィルムは、光学的一軸性または光学的二軸性を有することが好ましい。光学

的一軸性フィルムは、光学的に正(光軸方向の屈折率が 光軸に垂直な方向の屈折率よりも大)であっても負(光 軸方向の屈折率が光軸に垂直な方向の屈折率よりも小) であってもよい。光学的二軸性フィルムは、前記式の屈 折率nx、nyおよびnzは、全て異なる値(nx≠n y≠nz)になる。前記光学異方性フィルムは、本発明 のレターデーション上昇剤を用いずに製造した場合、面 内レターデーション (Re) が0~300 nmであるこ とが好ましく、0~200nmであることがさらに好ま しく、0~100nmであることが最も好ましい。前記 10 光学異方性フィルムの厚み方向のレターデーション(R th) は、10~1000nmであることが好ましく、 50~400 nmであることがより好ましく、100~ 300 nmであることがさらに好ましい。なお、本発明 のレターデーション上昇剤を、光学等方性フィルムに添 加するか、光学異方性フィルムに添加するかは、作製さ れる光学フィルムの用途、使用される液晶表示モードの 種類によって適宜決定することができる。

【0060】本発明のレターデーション上昇剤を添加するフィルムの好ましい材料については、光学等方性フィルムを用いるか、または光学異方性フィルムを用いるかによって異なる。光学等方性フィルムの材料としては、セルロースエステルが好ましく用いられる。光学異方性フィルムの材料としては、合成ポリマー(例、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ノルボルネン樹脂)が用いられる。ただし、セルロースアセテートの酢化度の低下、あるいは冷却溶解法によるフィルムの製造により、光学異方性の(レターデーションが高い)セルロースエステルフィルムを製造することもできる。

【0061】 [セルローズエステル] 本発明のセルロースエステルフィルムは、セルロースエステル100質量部に対して、本発明のレターデーション上昇剤を0.01~20:0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値(Rth<sup>550</sup>)が60~1000nmであることを特徴とする。本発明のセルロースエステルは光学補償フィルムとして、種々のモードの液晶表示装置に用いることができる。

【0062】本発明に用いるセルロースエステルとしては、セルロースの低級脂肪酸エステルが好ましい。低級 40 脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味する。炭素原子数は2(セルロースアセテート)、3(セルロースプロピオネート)、4(セルロースプチレート)であることが好ましい。セルロースアセテートが特に好ましい。セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートプチレートのような混合脂肪酸エステルを用いてもよい。更には、セルロースベンソエートのようなセルロースアセテートベンソエートやセルロースプロピオネートベンソエートのような脂肪族酸と芳香族酸との混合酸エステ 50

ルを用いてもよい。本発明に用いるセルロースエステルは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるMw/Mn(Mwは重量平均分子量、Mnは数平均分子量)の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的なMw/Mnの値としては1.0~1.7であることが好ましく、1.3~1.6であることが最も好ましい。

【0063】本発明のセルロースエステルフィルムは、 ソルベントキャスト法により作製することが好ましい。 また、フィルムには延伸処理を実施することもできる。 光学的一軸性フィルムを製造する場合は、通常の一軸延 伸処理または二軸延伸処理を実施すればよい。光学的二 軸性フィルムを製造する場合は、アンバランス二軸延伸 処理を実施することが好ましい。アンバランス二軸延伸 では、フィルムをある方向に一定倍率(例えば3~10 0%、好ましくは5~30%)延伸し、それと垂直な方 向にそれ以上の倍率(例えば6~200%、好ましくは 10~90%) 延伸する。二方向の延伸処理は、同時に 実施してもよい。延伸方向(アンバランス二軸延伸では 延伸倍率の高い方向)と延伸後のフィルムの面内の遅相 軸とは、実質的に同じ方向になることが好ましい。延伸 方向と遅相軸との角度は、10°未満であることが好ま しく、5°未満であることがさらに好ましく、3°未満 であることが最も好ましい。

【0064】本発明のセルロースエステルフィルムの厚さは、 $10\sim500~\mu$  mであることが好ましく、 $20\sim200~\mu$  mであることがさらに好ましく、 $20\sim150~\mu$  mであるのが特に好ましい。

【0065】本発明のセルロースフィルムには、その上方に設けられる層(密着層、配向膜あるいは光学的異方性層)との密着性を改善するため、表面処理(例、グロー放電処理、コロナ放電処理、紫外線(ÜV)処理、火災処理)を実施してもよい。

【0066】本発明のセルロースエステルフィルムのレターデーション値、製造の際に用いられる有機溶媒、溶液の調製、フィルムの製造、フィルムの添加剤、セルロースエステルフィルムの表面処理については、特開2001-166144号公報の第110段落~第128段落に記載の内容を適用できる。

【0067】本発明の光学補償シートは、セルロースエステル100質量部に対して本発明のレターデーション上昇剤を0.01~20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値(Rth<sup>550</sup>)が60~1000nmであるセルロースエステルフィルムからなる。また、本発明の光学補償シートの他の態様は、セルロースエステル100質量部に対して本発明のレターデーション上昇剤を0.01~20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレテーデーション値(Rth<sup>550</sup>)が60~1000nmであるセルロースエステルフィルムと、その上方に液晶性分

子から形成された光学異方性層とを有する。

【0068】また、本発明の楕円偏光板は、透明保護 膜、偏光膜、透明支持体および液晶性分子から形成され た光学的異方性層がこの順に積層されている楕円偏光板 であって、前記透明支持体が、セルロースエステル10 0 質量部に対して、本発明のレターデーション上昇剤を 0.01~20.0質量部含み、波長550nmで測定 した厚み方向のレターデーション値 (R t h 550 ) が 6 0~1000nmであるセルロースエステルフィルムで あることを特徴とする。本発明の液晶表示装置は、液晶 セルおよび両側に配置された二枚の偏光素子からなる液 晶表示装置であって、偏光素子の少なくとも一方が、透 明保護膜、偏光膜、透明支持体および液晶分子から形成 された光学的異方性層がこの順に積層されている楕円偏 光板であり、透明支持体がセルロースエステル100質 量部に対して、本発明のレターデーション上昇剤を0. 01~20.0質量部含み、波長550nmで測定した 厚み方向のレターデーション値(Rth550)が60~ 1000nmであるセルロースエステルフィルムである ことを特徴とする。本発明の液晶表示装置の他の態様 は、反射板、液晶セルおよび一枚の偏光素子からなる液 晶表示装置であって、偏光素子が、透明保護膜、偏光 膜、透明支持体および液晶性分子から形成された光学的 異方性層がこの順に積層されている楕円偏光板であり、 前記透明支持体が、セルロースエステル100質量部に 対して、本発明のレターデーション上昇剤を0.01~ 20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方 向のレターデーション値 (Rth<sup>550</sup>) が60~100 0 nmであるセルロースエステルフィルムであることを 特徴とする。

【0069】本発明の光学補償シート、楕円偏光板および液晶表示装置についての詳細(例えば、各種の液晶表示装置の構成、液晶セル、光学補償シート、偏光素子、液晶性分子から形成される光学的異方性層、及び配向膜)については、特開2001-166144号公報の第129段落~第192段落に記載の内容を適用できる。

#### [0070]

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操 40 作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

[合成例1:例示化合物 I-(1)の合成]

① 2, 4-ジーmートルイジノー6-クロルー1,3, 5-トリアジンの合成

攪拌機、温度計、滴下ロートを装着した500mLの三 ツロフラスコに、塩化シアヌル25g(0.136モル)を入れ、メチルエチルケトン200mLで溶解した。次いで、mートルイジン29.1g(0.27モ ル)を5℃以下で滴下し、その後、ジイソプロピルエチルアミン35.2g(0.27モル)を5℃以下で滴下した。滴下後、室温下で2時間反応させたのち、反応液を氷水500mL中に注ぎ込み、有機層を酢酸エチル500mLで抽出した。抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを減圧留去した。次いで、得られた残渣をイソプロピルアルコール100mLに溶解し再結晶した。得られた結晶を乾燥することにより目的物を得た(収量 37.7g、収率 85%)。

【0071】② 例示化合物 I ー (1) の合成 攪拌機、温度計を装着した100 m L の三ツロフラスコ に、2,4ージーmートルイジノー6ークロルー1, 3,5ートリアジン8.1g(25ミリモル)と、アニ リン2.3g(25ミリモル)とを入れ、DMF20 m Lで溶解した。次いで、炭酸カリウム5.2g(37.5ミリモル)を加え120℃で2時間反応させた後、冷却し、酢酸エチル100 m L で抽出した。抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液:nーヘキサン/酢酸エチル=5/1(体積比))で単離し目的物を得た(収量8.6g、収率90%)。化学構造はNMRスペクトル、MSスペクトルおよび元素分析で確認した。

【0072】[合成例2:例示化合物I-(2)の合成] 攪拌機、温度計を装着した100mL三ツロフラスコに、2,4-ジーmートルイジノー6ークロルー1,3,5ートリアジン8.1g(25ミリモル)と、pーアニシジン3.1g(25ミリモル)とを入れ、DMF20mLで溶解した。次いで、炭酸カリウム5.2g(37.5ミリモル)を加え120℃で2時間反応させた。冷却後、酢酸エチル100mLで抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(溶出液:nーヘキサン/酢酸エチル=5/1(体積比))で単離し目的物を得た(収量9.1g、収率88%)。化学構造はNMRスペクトル、MSスペクトルおよび元素分析で確認した。

【0073】 [合成例3:例示化合物 I - (35) の合成]

① 2-(2-クロルアニリノ)-4,6-ジクロロー1,3,5-トリアジンの合成

機拌機、温度計を装着した200mLの三ツロフラスコに、塩化シアヌル14.4g(78ミリモル)を入れ、メチルエチルケトン80mLに溶解した。次いで、oークロルアニリン10g(78ミリモル)を0℃以下で滴下し、更にジイソプロピルエチルアミン10.1g(78ミリモル)を0℃以下で滴下した。滴下後、室温下で2時間反応させたのち、反応液を氷水160mL中へ注ぎ込んで有機層を酢酸エチル200mLで抽出した。その後、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸

エチルを減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラム クロマトグラフィー(溶出液: n ーヘキサン/酢酸エチル=4/1 (体積比))で単離し目的物を得た(収量 19.3g、収率 90%)。

【0074】② 例示化合物 I ー (35) の合成 提拌機、温度計を装着した100mLの三ツロフラスコ に2-(2-クロルアニリノ) -4,6-ジクロルー 1,3,5-トリアジン5.4g(20ミリモル)を入 れ、DMF20mLで溶解した。次いで、mートルイジ ン4.2g(40ミリモル)と炭酸カリウム8.2g (60ミリモル)とを加え、120℃で2時間反応させ た。冷却後、反応液を氷水100mL中へ注ぎ込み、有 機層を酢酸エチル150mLで抽出した。抽出液を無水 硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを減圧留去し 得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液:nーヘキサン/酢酸エチル=9/1(体積 比))で単離し目的物を得た(収量7.3g、収率 8 7%)。化学構造はNMRスペクトル、MSスペクトル および元素分析で確認した。

【0075】[実施例1]室温において、平均酢化度6 0.9%のセルロースアセテート45質量部、レターデーション上昇剤 Iー(2)0.68質量部、メチレンクロリド232.72質量部、メタノール42.57質量部およびロープタノール8.50質量部を混合して溶液(ドープ)を調製した。得られた溶液(ドープ)を、有効長6mのパンド流延機を用いて、乾燥膜厚が100μmになるように流延して、乾燥した。製造したセルロースアセテートフィルムについて、エリプソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長550nmにおける厚み方向のレターデーション値(Rth.550)を測定した。結果は第1表に示す。

【0076】 [比較例1] レターデーション上昇剤 I - (2) を添加しなかった以外は、実施例1と同様にフィルムを製造して、評価した。結果は第1表に示す。

【0077】 [実施例2~4] レターデーション上昇剤 I-(2) に代えて、レターデーション上昇剤 II-(4)、III-(6) およびIV-(6) をそれぞれ添加 した以外は、実施例1と同様にフィルムを製造して、評価した。結果は第1表に示す。

[0078]

【表1】

化合物	Rth <sup>550</sup>
なし	20 nm
I - (2)	201nm
II- (4)	198nm
111- (6)	185 n m
N- (6)	181nm
	なし I - (2) II - (4) III - (6)

【0079】 [実施例5] 室温において、平均酢化度60.9%のセルロースアセテート45質量部、レターデーション上昇剤 I-(2)0.68質量部、リン酸トリフェニル(可塑剤)2.75質量部、リン酸ビフェニルジフェニル2.20質量部、メチレンクロリド232.72質量部、メタノール42.57質量部およびロープタノール8.50質量部を混合して溶液(ドープ)を調製した。得られた溶液(ドープ)を、有効長6mのバンド流延機を用いて、乾燥膜厚が $100\mu$ mになるように流延して、乾燥した。製造したセルロースアセテートフィルムについて、エリプソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長550nmにおける厚み方向のレターデーション値( $Rth^{550}$ )を測定した。さらに、フィルム表面を観察して、ブリードアウトの有無を評価した。結果は第2表に示す。

【0080】 [実施例6~8] レターデーション上昇剤 I-(2) に代えて、レターデーション上昇剤II-(2)、III-(3) およびIV-(2) をそれぞれ同量 用いた以外は、実施例5と同様にフィルムを製造して、評価した。結果は第2表に示す。

【0081】 [比較例2] レターデーション上昇剤 I - (2)を添加しなかった以外は、実施例5と同様にフィルムを製造して、評価した。結果は第2表に示す。 [比較例3] レターデーション上昇剤 I - (2)に代えて、下記構造式で示されるRef(I)を第2表に示した添加量で添加した以外は、実施例5と同様にしてフィルムを製造し、評価した。結果を第2表に示す。 [比較例4] Ref(I)の添加量を2倍量として以外は比較例3と同様にしてフィルムを製造し、評価した。 結果を第2表に示す。

[比較例5] Ref(I) に代えて、下記構造式で示されるRef(II) を添加した以外は、比較例4と同様にしてフィルムを製造し、評価した。結果を第2表に示す。

【0082】 【化27】

41

Ref(I)

(特開2001-166144号公報記載の化合物 (250))

Ref(II)

(特開2001-166144号公報記載の化合物 (222))

【表 2】

120 nm

測定不能

測定不能

[0083]

Rth<sup>550</sup> ブリードアウト フィルム 化合物 添加量 比較例2 なし 50 nm なし 実施例 5 I - (2)1.36 175nm なし II - (2)実施例6 1.36 174 nm なし 実施例7  $\Pi - (3)$ 1.36 170 nm なし 実施例8 W- (2) 1.36 172nm なし

0.68

1.36

1.36

【0084】第2表に示す結果から明らかな様に、従来に技術では所望のRthを得るために添加量を増やすと、ブリードアウトしてしまうといいう問題があるが、実施例のフィルムでは添加量を増やしてもブリードアウトすることなく、所望のRthを得ることができた。

比較例3

比較例4

Ref (I)

Ref(I)

比較例5 Ref(II)

【0085】 [実施例9]

(液晶セルの作製)電極(ITO)付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、ラビング処理を行なった。得られた二枚のガラス基板の表面を対向させて配置し、セルギャップを $10\mu$ mに設定して、液晶(ZLI1132、メルク社製)を注入し、OCBモードの液晶セルを作製した。

【0086】(液晶表示装置の作製)液晶セルを挟むように、実施例5で作製したセルロースアセテートフィル

配向膜塗布液組成

下記の変性ポリビニルアルコール 水 ム二枚を光学補償シートとして配置した。その外側に全体を挟むように、偏光素子を配置した。作製した液晶表示装置に、55H2矩形波で電圧を印加したところ、着色のない鮮明な画像が得られた。

【0087】 [実施例10]

なし

あり

あり

(光学補償シートの支持体) 実施例5で作製したセルロ ースアセテートフィルムを光学補償シートの支持体とし て用いた。

【0088】(配向膜の形成)支持体の上に、下記の組成の塗布液をスライドコーターで25mL/m²塗布した。60℃の温風で60秒、さらに90℃の温風で150秒乾燥した。次に、支持体の遅相軸方向と平行の方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

10質量部 371質量部

メタノール グルタルアルデヒド (架橋剤)

[0089] 【化28】

変性ポリピニルアルコール

【0090】(光学的異方性層の形成)配向膜上に、下 記のディスコティック液晶性化合物 1.8g、エチレ ンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレ ート(V#360、大阪有機化学(株)製)0.2g、 セルロースアセテートプチレート (CAB551-0. ディスコティック液晶性化合物

#### 119質量部

0.5質量部

2、イーストマンケミカル社製) 0. 04g、光重合開 始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)0.0 6g、増感剤(カヤキュアーDETX、日本化薬(株) 製) 0.02gを、8.43gのメチルエチルケトンに 溶解した塗布液を#2.5のワイヤーバーで塗布した。 これを金属の枠に貼り付けて、130℃の恒温槽中で2 分間加熱し、ディスコティック液晶性化合物を配向させ た。次に、130℃で120W/cm高圧水銀灯を用い て、1分間UV照射し、ディスコティック液晶性化合物 を架橋した。その後、室温まで放冷した。このようにし て、光学補償シート(1)を作製した。

[0091]

【化29】

【0092】 (光学補償シートの評価) 光学的異方性層 の厚さは、約1. 0 μmであった。光学的異方性層のみ のレターデーション値をラビング軸に沿って測定したと ころ、レターデーションが0となる方向は存在しなかっ た。また、面内レターデーションは14nm(Re<sup>1</sup>= 14)、厚み方向のレターデーションは35 nm(Rt h1=35) であった。光学補償シート(1) を、ミク ロトームを用いて、ラビング方向に添って垂直に切断・ し、極めて薄い垂直断片(サンプル)を得た。サンプル をOsOiの雰囲気中に48時間放置して、染色した。 染色サンプルを、透過型電子顕微鏡 (TEM) によって 観察し、その顕微鏡写真を得た。染色サンプルでは、前 記ディスコティック液晶性化合物のアクリロイル基が染 色され、写真の像として認められた。この写真を検討し た結果、ディスコティック液晶性化合物の円盤状構造単 位は、支持体の表面から傾いていることが認められた。 さらに、傾斜角は、支持体表面からの距離が増加するに 伴い、連続的に増加していた。

【0093】(VAモード液晶セルの作製)ポリビニル アルコール3質量%水溶液に、オクタデシルジメチルア ンモニウムクロライド (カップリング剤) を1質量%添 加した。これを、ITO電極付きのガラス基板上にスピ ンコートし、160℃で熱処理した後、ラビング処理を 施して、垂直配向膜を形成した。ラビング処理は、2枚 のガラス基板において反対方向となるように実施した。 セルギャップ (d) が5. 5 μmとなるように2枚のガ ラス基板を向かい合わせた。セルギャップに、エステル 系とエタン系を主成分とする液晶性化合物 (Δn:0. 05)を注入し、VAモード液晶セルを作製した。Δn とdとの積は275nmであった。

【0094】(VA型液晶表示装置の作製)VAモード 液晶セルに、光学補償シート(1)をセルを挟むように 2枚、光学補償シートの光学的異方性層と液晶セルのガ ラス基板とが対面するように配置した。VAモード液晶 セルの配向膜のラビング方向と光学補償シートの配向膜 のラビング方向は、逆平行になるように配置した。これ らの両側に、偏光素子(楕円偏光板)をクロスニコルに 配置した。なお、楕円偏光板は以下の様にして作製し た。延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を 吸着させて、偏光膜を作製した。偏光膜の片側に、ポリ ビニルアルコール系接着剤を用いて、光学補償シート を、光学異方性層が外側となるように貼り付けた。反対 側には、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、透明 保護膜を貼り付けた。偏光膜の吸収軸と、光学異方性層 のラビング方向は、平行になるように配置した。このよ うにして、楕円偏光板を作製した。

【0095】VAモード液晶セルに対して、55Hz矩 形波で電圧を印加した。黒表示2V、白表示6VのNB モードとし、透過率の比(白表示/黒表示)をコントラ スト比とした。上下、左右からのコントラスド比を、計 器 (EZ-Contrast 1 6 0 D、ELD I M社製) で測定 した。その結果、正面コントラスト比が300、視野角 (コントラスト比10が得られる視野の角度) が上下左 右いずれも70度との良好な結果が得られた。

た。60℃で2分間乾燥した。次に、支持体の面内の主

屈折率の大きい方向と平行の方向に、形成した膜にラビ

ング処理を実施した。ラビング条件は、ラビングロール

径が150mm、搬送速度が10m/分、ラッピング角

度が6°、ラビングロール回転数が1200rpmであ

#### 【0096】 [実施例11]

(光学補償シートの支持体) 実施例5で作製したセルロ ースアセテートフィルムを光学補償シートの支持体とし て用いた。

【0097】(配向膜の形成)支持体の上に、下記の組 成の塗布液をスライドコーターで25mL/m2塗布し

配向膜塗布液組成

実施例10で用いた変性ポリビニルアルコールの10質量%水溶液 24g

った。

7 3 g

メタノール

水

23 g

グルタルアルデヒド(架橋剤)の50質量%水溶液

【0098】(光学的異方性層の形成)配向膜上に、実 施例10で用いたディスコティック液晶性化合物1.8 g、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパント リアクリレート (V#360、大阪有機化学(株) 製) 0.2g、セルロースアセテートプチレート(CAB5 51-0.2、イーストマンケミカル社製) 0.04 g、セルロースアセテートブチレート(CAB531-1. 0、イーストマンケミカル社製) 0. 01g、光重 合開始剤 (イルガキュア907、チバガイギー社製) 0.06g、増感剤(カヤキュアーDETX、日本化薬 (株) 製) 0.02gを、3.4gのメチルエチルケト ンに溶解した塗布液を、#6のワイヤーバーで塗布し た。これを金属の枠に貼り付けて、140℃の恒温槽中 で3分間加熱し、ディスコティック液晶性化合物を配向 させた。次に、140℃で120W/cm高圧水銀灯を 用いて、1分間UV照射し、ディスコティック液晶性化 合物を架橋した。その後、室温まで放冷した。このよう にして、光学補償シート(2)を作製した。

【0099】 (光学補償シートの評価) 光学的異方性層 の厚さは、2. 0μmであった。光学的異方性層のみの レターデーション値をラビング軸に沿って測定したとこ ろ、レターデーションが0となる方向は存在しなかっ た。光学的異方性層の面内レターデーションは42nm (Re<sup>1</sup>=42)、厚み方向のレターデーションは13 4 n m (R t h1=134) であった。光学補償シート (2)を、ミクロトームを用いて、ラビング方向に添っ て垂直に切断し、極めて薄い垂直断片 (サンプル) を得 た。サンプルをOsO4の雰囲気中に48時間放置し て、染色した。染色サンプルを、透過型電子顕微鏡(T EM) によって観察し、その顕微鏡写真を得た。染色サ ンプルでは、前記ディスコティック液晶性化合物のアク リロイル基が染色され、写真の像として認められた。こ の写真を検討した結果、ディスコティック液晶性化合物 の円盤状構造単位は、支持体の表面から傾いていること が認められた。さらに、傾斜角は、支持体表面からの距 離が増加するに伴い、連続的に増加していた。

【0100】 (OCBモード液晶セルの作製) ITO電 極付きのガラス基板上にポリイミド膜を配向膜として設

ラス基板において反対方向となるように実施した。セル ギャップ (d) が8μmとなるように2枚のガラス基板 を向かい合わせた。セルギャップに、Δnが0.139 6の液晶性化合物 (ZLI1132、メルク社製) を注 入し、OCBモード液晶セルを作製した。 Anとdとの 積は1109nm、面内レターデーションは90nm  $(Re^4 = 90)$  であった。

【0101】 (OCB型液晶表示装置の作製) OCBモ ード液晶セルに、光学補償シート(2)をセルを挟むよ うに2枚、光学補償シートの光学的異方性層と液晶セル のガラス基板とが対面するように配置した。OCBモー ド液晶セルの配向膜のラビング方向と光学補償シートの 配向膜のラビング方向は、逆平行になるように配置し た。これらの両側に、実施例10と同様に偏光素子(楕 円偏光板)をクロスニコルに配置した。OCBモード液 晶セルに対して、55Hz矩形波で電圧を印加した。白 表示2V、黒表示6VのNWモードとし、透過率の比 (白表示/黒表示)をコントラスト比とした。上下、左 右からのコントラスト比を、計器(LCD-5000、 大塚電子(株)製)で測定した。その結果、上側の視野 角(コントラスト比10が得られる視野の角度)が80 度以上、下側の視野角が58度、左右の視野角がいずれ も67度との良好な結果が得られた。

# 【0102】 [実施例12]

(HANモード液晶セルの作製) ITO電極付きのガラ ス基板上にポリイミド膜を配向膜として設け、ラビング 処理を行った。ITO電極付きのガラス基板をもう一枚 用意し、酸化ケイ素を蒸着させて配向膜を形成した。セ ルギャップ (d) が 4 μ m となるように 2 枚のガラス基 板を向かい合わせた。セルギャップに、△nが0.13 96の液晶性化合物(ZLI1132、メルク社製)を 注入し、HANモード液晶セルを作製した。Δnとdと の積は558nm、面内レターデーションは45nm  $(Re^4 = 45)$  であった。

【0103】(HAN型液晶表示装置の作製)HANモ ード液晶セルの表示面側に実施例11で作製した光学補 償シート(2)を一枚、光学的異方性層がセル側となる ように配置した。HANモード液晶セルの配向膜のラビ け、ラビング処理を行った。ラビング処理は、2枚のガ 50 ング方向と光学補償シートの配向膜のラビング方向は、

逆平行になるように配置した。光学補償シートの上に実施例10と同様に偏光素子(楕円偏光板)を、偏光素子の透過軸と液晶セルのラビング方向との角度が45°となるように配置した。偏光素子の上に、拡散板を配置した。HANモード液晶セルの反対側には、鏡(反射板)を配置した。作製したHAN型液晶表示装置の表示面の法線方向から、20°傾けた方向に光源を置き、光を照射した。HANモード液晶セルに対しては、55Hz矩形波で電圧を印加した。白表示2V、黒表示6VのNWモードとし、透過率の比(白表示/黒表示)をコントラスト比とした。上下、左右からのコントラスト比を、計器(bm-7、TOPCON社製)で測定した。その結果、上側の視野角(コントラスト比10が得られる視野の角度)が44度、下側の視野角が26度、左右の視野

角がいずれも39度との良好な結果が得られた。 【0104】

【発明の効果】本発明によれば、ブリードアウトを生じることなく、所望のレターデーションを光学フィルムに付与し得るレターデーション上昇剤を提供することができる。また、本発明によれば、レターデーション値が高いセルロースエステルフィルムを提供することができる。さらに本発明によれば、レターデーション値が高いセルロースエステルフィルムを用いた、光学補償機能に優れた光学補償シートおよび楕円偏光板を提供することができる。また、本発明によれば、光学異方性透明支持体を用いた、画像表示特性に優れた(特に視野角の拡大、色相変化の発生が少ない等)液晶表示装置を提供することができる。

## フロントページの続き

G 0 2 F 1/1335 5 1 0

(72)発明者 河田 憲 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内 C 0 8 L 1/10 G 0 2 F 1/1335 5 1 0

F ターム(参考) 2H049 BA02 BA04 BA06 BA42 BB33 BB49 BC02 BC04 BC22 2H091 FA08X FA08Z FB02 GA16 LA01 LA02 LA07 4F071 AA09 AC12 AD07 AE22 AF29 AH19 BA02 BB02 BC01 BC17

4J002 AB021 EU186 FD206 GP00